

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/026813 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 263/10KNÖSCHE, Carsten [DE/DE]; Am Gutenbrunnen 25,  
67150 Niederkirchen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008108

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; ., 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Juli 2003 (24.07.2003)(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 38 995.0 20. August 2002 (20.08.2002) DE(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WÖLFERT, Andreas  
[DE/DE]; Kärlegartenstr. 12, 74906 Bad Rappenau  
(DE). MÜLLER, Christian [DE/DE]; Neckarpromenade  
25/188, 68167 Mannheim (DE). STROEFER, Eckhard  
[DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE).  
WEBER, Markus [DE/DE]; Mundenheimerstr.158,  
67061 Ludwigshafen (DE). PFEFFINGER, Joachim  
[DE/DE]; Bessemer Str. 20, 67063 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MODERATE-PRESSURE GAS PHASE PHOSGENATION

(54) Bezeichnung: GASPHASENPHOSGENIERUNG BEI MODERATEN DRÜCKEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing aromatic diisocyanates by reacting phosgene with diamines in the  
gas phase. The reaction is carried out in a reaction chamber at moderate pressures, i.e. the pressure in said reaction chamber is more  
than 3 bars and less than 20 bars.(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten durch Umsetzung von  
Phosgen mit Diaminen in der Gasphase, wobei die Reaktion in einem Reaktionsraum bei moderaten Drücken durchgeführt wird,  
d.h. der Druck in diesem Reaktionsraum beträgt mehr als 3 bar und weniger als 20 bar.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/026813 A1

## Gasphasenphosgenierung bei moderaten Drücken

### Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten durch Umsetzung von Phosgen mit Diaminen in der Gasphase, wobei die Reaktion in einem Reaktionsraum bei moderaten Drücken durchgeführt wird, d.h. der Druck in diesem Reaktions-

10 raum beträgt mehr als 3 bar und weniger als 20 bar.

Die Herstellung von organischen Isocyanaten aus den entsprechenden Aminen durch Phosgenierung in der Gasphase ist allgemein bekannt. Während die Phosgenierung von aliphatischen Aminen in der Gasphase bereits hinlänglich beschrieben ist, ist die großtechnische Phosgenierung von aromatischen Aminen in der Gasphase bisher noch nicht verwirklicht. Insbesondere treten hier Probleme durch Bildung von Feststoffen auf, welche die Misch- und Reaktionsvorrichtungen verstopfen und die Ausbeute vermindern.

20 Außerdem ist bekannt, dass wegen der aromatischen Ringstruktur die Reaktivität von aromatischen Aminen mit Phosgen geringer ist, was zu schlechteren Raumzeitausbeuten führt.

Zur Verringerung dieser Probleme wurden mehrere Möglichkeiten vorgeschlagen. EP-A-570 799 beschreibt eine kontinuierliche Gasphasenphosgenierung für aromatische Amine, wobei die Umsetzung bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des verwendeten Diamins erfolgt und die Vermischung der Reaktionspartner so eingestellt wird, dass eine mittlere Kontaktzeit von 0,5 bis 5 Sekunden und eine Abweichung von der mittleren Kontaktzeit von weniger als 6 % erreicht wird.

35 EP-A-593 334 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von aromatische Isocyanaten in der Gasphase, wobei ein Rohrreaktor verwendet wird, worin eine Vermischung der Edukte ohne bewegliches Rühren durch eine Einengung der Wände erreicht wird.

40 EP-A-699 657 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten in der Gasphase in einem Mischreaktor, wobei der Mischreaktor in zwei Zonen aufgeteilt wird, wovon die erste eine vollkommene Durchmischung der Edukte und die zweite eine kolbenartige Strömung gewährleistet.

45 Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren bereit zu stellen, das eine technisch vorteilhafte Umsetzung, insbesondere im Hinblick auf eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute und ein geringes Auftreten von störenden Feststoffen, von aromatischen Diaminen mit Phosgen

in der Gasphase zu den entsprechenden Diisocyanaten gewährleistet.

Ferner war es Aufgabe der Erfindung, eine Produktionsanlage  
5 bereit zu stellen, mit der das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft durchgeführt werden kann und die möglichst wenig der toxischen Substanz Phosgen enthält.

Die Aufgabe der Erfindung konnte unerwartet dadurch gelöst  
10 werden, dass die Gasphasenphosgenierung bei moderaten Drücken durchgeführt wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten durch Umsetzung von Phosgen mit  
15 Diaminen in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem Reaktionsraum durchgeführt wird, wobei der Druck in diesem Reaktionsraum mehr als 3 bar und weniger als 20 bar beträgt.

20 Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Produktionsanlage zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten durch Umsetzung von Phosgen mit Diaminen in der Gasphase bei einem Druck zwischen mehr als 3 bar und 25 bar, wobei die Produktionsanlage ein Verhältnis von Produktionskapazität zu Phosgen-Hold-Up von mehr  
25 als 3200 [Tonnen Diisocyanat pro Jahr / Kilogramm Phosgen] aufweist.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann ein beliebiges primäres aromatisches Diamin, das bevorzugt ohne Zersetzung in die Gas-  
30 phase überführt werden kann, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Amine eingesetzt werden. Bevorzugt werden beispielsweise Methylen-di(phenylamin) (einzelne Isomere und/oder Isomerengemisch), Toluylendiamin, R,S-1-Phenylethylamin, 1-Methyl-3-phenylpropylamin, 2,6-Xylidin, Naphthyldiamin und  
35 3,3'-Diaminodiphenylsulfon. Besonders vorteilhaft kann das Verfahren zur Herstellung von Methylen-di(phenylisocyanat) (MDI) und Toluylendiisocyanat (TDI), insbesondere für Toluylendiisocyanat, angewandt werden. Die Erfindung umfasst nicht die Gasphasenphosgenierung von aliphatischen Diaminen.

40 Dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein zusätzliches Inertmedium beigesetzt werden. Bei dem Inertmedium handelt es sich um ein Medium, das bei der Reaktionstemperatur gasförmig im Reaktionsraum vorliegt und nicht mit den Edukten reagiert. Das Inertmedium  
45 wird im allgemeinen vor der Umsetzung mit Amin und/oder Phosgen vermischt. Beispielsweise können Stickstoff, Edelgase wie Helium oder Argon oder Aromaten wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder

Xylol verwendet werden. Bevorzugt wird Stickstoff als Inertmedium verwendet. Besonders bevorzugt ist Monochlorbenzol.

Im allgemeinen wird das Inertmedium in einer Menge eingesetzt,  
5 so dass das molare Verhältnis Inertmedium zu Diamin mehr als 2 bis 30, bevorzugt 2,5 bis 15 beträgt. Bevorzugt wird das Inertmedium zusammen mit dem Diamin in den Reaktionsraum eingeführt.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Lösungsmittel zugegeben  
10 werden. Das Lösungsmittel wird im Gegensatz zum Inertmedium im allgemeinen erst nach der Umsetzung der Edukte im Reaktionsraum, d.h. bevorzugt in der Aufarbeitungsstufe zugegeben. Bevorzugt liegt das Lösungsmittel in flüssiger Form vor. Es handelt sich bei dem Lösungsmittel um Stoffe, welche inert gegenüber den  
15 Edukten und Produkten des erfindungsgemäßen Verfahrens sind. Bevorzugt sollte das Lösungsmittel gute, d.h. selektive Lösungseigenschaften für das herzustellende Isocyanat aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem  
20 Inertmedium und bei dem Lösungsmittel um die selbe Verbindung, besonders bevorzugt wird in diesem Fall Monochlorbenzol verwendet.

Die Umsetzung von Phosgen mit Diamin erfolgt in einem Reaktions-  
25 raum, der im allgemeinen in einem Reaktor angeordnet ist, d.h. unter Reaktionsraum wird der Raum verstanden, wo die Umsetzung der Edukte erfolgt, unter Reaktor wird die technische Vorrichtung verstanden, die den Reaktionsraum enthält. Hierbei kann es sich um alle üblichen, aus dem Stand der Technik bekannten Reaktions-  
30 räume handeln, die zur nicht katalytischen, einphasigen Gasreaktion, bevorzugt zur kontinuierlichen nicht katalytischen, einphasigen Gasreaktion, geeignet sind und die den geforderten moderaten Drücken standhalten. Geeignete Materialien für den Kontakt mit dem Reaktionsgemisch sind z.B. Metalle, wie Stahl,  
35 Tantal, Silber oder Kupfer, Glas, Keramik, Emaille oder homogenen oder heterogenen Gemischen daraus. Bevorzugt werden Stahlreaktoren verwendet. Die Wände des Reaktors können glatt oder profiliert sein. Als Profile eignen sich beispielsweise Ritzen oder Wellen.

40 Es können im allgemeinen die aus dem Stand der Technik bekannten Reaktorbautypen verwendet werden. Bevorzugt verwendet werden Rohrreaktoren.

45 Ebenfalls ist es möglich im wesentlichen quaderförmige Reaktionsräume, bevorzugt Plattenreaktoren bzw. Plattenreaktionsräume zu verwenden. Ein besonders bevorzugter Plattenreaktor weist ein

Verhältnis von Breite zu Höhe von mindestens 2 : 1, bevorzugt mindestens 3 : 1, besonders bevorzugt mindestens 5 : 1 und insbesondere mindestens 10 : 1 auf. Die obere Grenze des Verhältnisses von Breite zu Höhe hängt von der gewünschten Kapazität des Reaktionsraums ab und ist prinzipiell nicht begrenzt. Technisch sinnvoll haben sich Reaktionsräume mit einem Verhältnis von Breite zu Höhe bis maximal 5000 : 1, bevorzugt 1000 : 1 erwiesen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Vermischung der Reaktanten in einer Mischeinrichtung, die sich durch eine hohe Scherung des durch die Mischeinrichtung geführten Reaktionsstromes auszeichnet. Bevorzugt werden als Mischeinrichtung eine statische Mischeinrichtung oder eine Mischdüse verwendet, die dem Reaktor vorangestellt ist. Besonders bevorzugt wird eine Mischdüse verwendet.

Die Umsetzung von Phosgen mit Diamin im Reaktionsraum erfolgt bei Absolutdrücken von mehr als 3 bar bis weniger als 20 bar, bevorzugt zwischen 3,5 bar und 15 bar, besonders bevorzugt zwischen 4 bar und 12 bar, insbesondere von 5 bis 12 bar.

Im allgemeinen ist der Druck in den Zuleitungen zur Mischvorrichtung höher, als der vorstehend angegebene Druck im Reaktor. Je nach Wahl der Mischvorrichtung fällt an dieser Druck ab. Bevorzugt ist der Druck in den Zuleitungen um 20 bis 1000 mbar, besonders bevorzugt von 30 bis 200 mbar höher als im Reaktionsraum.

Im allgemeinen ist der Druck in der Aufarbeitungsvorrichtung niedriger als im Reaktionsraum. Bevorzugt ist der Druck um 50 bis 500 mbar, besonders bevorzugt 80 bis 150 mbar, niedriger als im Reaktionsraum.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Umsetzung von Phosgen mit Diamin in der Gasphase. Unter Umsetzung in der Gasphase ist zu verstehen, dass die Eduktströme im gasförmigen Zustand miteinander reagieren.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Temperatur im Reaktionsraum so gewählt wird, dass sie unterhalb der Siedetemperatur des eingesetzten Diamins, bezogen auf die im Reaktionsraum herrschenden Druckverhältnisse, liegt. Je nach eingesetztem Amin und eingestellten Druck ergibt sich üblicherweise eine vorteilhafte Temperatur im Reaktionsraum von mehr als 200°C bis weniger als 600°C, bevorzugt von 280°C bis 400°C.

## 5

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorteilhaft sein, die Ströme der Reaktanten vor dem Vermischen vorzuwärmen, üblicherweise auf Temperaturen von 100 bis 600°C, bevorzugt von 200 bis 400°C.

5

Die mittlere Kontaktzeit des Umsetzungsgemisches im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt im allgemeinen zwischen 0,1 Sekunden und weniger als 5 Sekunden, bevorzugt von mehr als 0,5 Sekunden bis weniger als 3 Sekunden, besonders bevorzugt von mehr als

10 0,6 Sekunden bis weniger als 1,5 Sekunden. Unter mittlerer Kontaktzeit wird die Zeitspanne vom Beginn der Vermischung der Edukte bis zum Verlassen des Reaktionsraumes verstanden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Abmessungen des  
15 Reaktionsraums und die Strömungsgeschwindigkeiten so bemessen, dass eine turbulente Strömung, d.h. eine Strömung mit einer Reynolds-Zahl von mindestens 2300, bevorzugt mindestens 2700, vorliegt, wobei die Reynolds-Zahl mit dem hydraulischen Durchmesser des Reaktionsraumes gebildet wird. Bevorzugt durchlaufen  
20 die gasförmigen Reaktionspartner den Reaktionsraum mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 bis 180 Meter/Sekunde, bevorzugt von 10 bis 100 Meter/Sekunde. Durch die turbulente Strömung werden eine enge Verweilzeit und eine gute Vermischung erreicht. Maßnahmen, wie beispielsweise die in EP-A-593 334 beschriebene  
25 Verengung, die zudem verstopfungsanfällig ist, sind nicht notwendig.

Im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt üblicherweise das molare Verhältnis von Phosgen zu eingesetztem Diamin beträgt im  
30 allgemeinen 2 : 1 bis 30 : 1, bevorzugt 2,5 : 1 bis 20 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 15 : 1.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Umsetzungsbedingungen so gewählt, dass das Reaktionsgas am Austritt aus dem  
35 Reaktionsraum eine Phosgenkonzentration von mehr als 25 mol/m<sup>3</sup>, bevorzugt von 30 bis 50 mol/m<sup>3</sup>, aufweist. Weiterhin liegt am Austritt aus dem Reaktionsraum im allgemeinen eine Inertmediumpkonzentration von mehr als 25 mol/m<sup>3</sup>, bevorzugt von 30 bis 100 mol/m<sup>3</sup> vor.

40

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Umsetzungsbedingungen so gewählt, dass das Reaktionsgas am Austritt aus dem Reaktionsraum eine Phosgenkonzentration von mehr als 25 mol/m<sup>3</sup>, insbesondere von 30 bis 50 mol/m<sup>3</sup>, und zugleich  
45 eine Inertmediumpkonzentration von mehr als 25 mol/m<sup>3</sup>, insbesondere von 30 bis 100 mol/m<sup>3</sup>, besitzt.

Das Reaktionsvolumen wird üblicherweise über seine Außenfläche temperiert. Um Produktionsanlagen mit hoher Anlagenkapazität zu bauen, können mehrere Reaktorrohre parallel geschaltet werden.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt einstufig durchgeführt. Darunter ist zu verstehen, dass die Vermischung und Umsetzung der Edukte in einem Schritt und in einem Temperaturbereich, bevorzugt in dem vorstehend genannten Temperaturbereich, erfolgt. Ferner wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt  
10 kontinuierlich durchgeführt.

- Nach der Reaktion wird im allgemeinen das gasförmige Umsetzungsgemisch bevorzugt bei Temperaturen größer 150°C mit einem Lösungsmittel gewaschen. Als Lösungsmittel sind bevorzugt Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls mit Halogenatomen substituiert sind,  
15 geeignet, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, und Toluol. Als Lösungsmittel wird besonders bevorzugt Monochlorbenzol eingesetzt. Bei der Wäsche wird das Isocyanat selektiv in die Waschlösung übergeführt. Anschließend werden das verbleibende  
20 Gas und die erhaltene Waschlösung bevorzugt mittels Rektifikation in Isocyanat(e), Lösungsmittel, Phosgen und Chlorwasserstoff aufgetrennt. Geringe Mengen von Nebenprodukten, die im Isocyanat(e) verbleiben, können mittels zusätzlicher Rektifikation oder auch Kristallisation vom erwünschten Isocyanat(e) getrennt werden.

- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in einer Produktionsanlage durchgeführt, wobei der Phosgen-Hold-Up im Reaktionsraum zur Umsetzung von Amin mit Phosgen der Anlage weniger als 100 kg, bevorzugt weniger als  
30 60 kg, besonders bevorzugt weniger als 40 kg beträgt. Unter Phosgen-Hold-Up im Reaktionsraum zur Umsetzung von Amin mit Phosgen ist hierbei die bei Normalbetrieb im Reaktionsraum zur Umsetzung von Amin mit Phosgen enthaltene Phosgenmasse in kg zu verstehen.

- 35 Gegenstand der Erfindung ist eine Produktionsanlage, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet ist, d.h. eine Produktionsanlage zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten durch Umsetzung von Phosgen mit Diaminen in der Gasphase, bevorzugt bei einem Absolutdruck im Reaktionsraum, in dem  
40 die Umsetzung stattfindet, von mehr als 3 bar und weniger als 20 bar.

- In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich hierbei  
45 um eine Produktionsanlage, die 50000 bis 500000 Tonnen an gewünschtem Diisocyanat pro Jahr, mehr bevorzugt 100000 bis

300000 Tonnen Diisocyanat pro Jahr und besonders bevorzugt 150000 bis 250000 Tonnen Diisocyanat pro Jahr produziert.

Die erfindungsgemäße Produktionsanlage enthält Vorlagen-  
5 vorrichtungen für Diamin und Phosgen, eine Mischvorrichtung,  
einen oder mehrere Reaktoren und eine Aufarbeitungsvorrichtung  
und gegebenenfalls eine Reinigungsvorrichtung.

Ein Beispiel für eine erfindungsgemäße Produktionsanlage ist in  
10 Figur 1 abgebildet.

In Figur 1 bedeutet:

- I Aminvorlage
- 15 II Phosgenvorlage
- III Mischeinheit
- IV Reaktor
- V Aufarbeitungsvorrichtung mit Quench
- VI Reinigungsvorrichtung
- 20 1 Zufuhr Lösungsmittel
- 2 Zufuhr Amin
- 3 Zufuhr Inertmedium
- 4 Zufuhr Phosgen
- 5 Austrag HCl und/oder Phosgen und/oder Inertmedium
- 25 6 Austrag Inertmedium und/oder Lösungsmittel
- 7 Austrag Isocyanat und/oder Lösungsmittel

In der Aminvorlage wird das Diamin zusammen mit einem Inertmedium als Trägergas wie beispielsweise Stickstoff, in die Gasphase  
30 überführt und in die Mischeinheit eingespeist. Ebenfalls wird  
Phosgen aus der Phosgenvorlage in die Gasphase übergeführt und  
in die Mischeinheit geleitet. Nach dem Vermischen in der Misch-  
einheit, die beispielsweise aus einer Düse oder einem statischen  
Mischer bestehen kann, wird das gasförmige Gemisch aus Phosgen,  
35 Amin und Inertmedium in den Reaktor überführt, wobei der Reaktor  
den Reaktionsraum enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Reaktor aus  
einem Bündel an Reaktoren. In einer möglichen Ausführungsform  
40 muss es sich bei der Mischeinheit nicht um eine eigenständige  
Vorrichtung handeln, vielmehr kann es vorteilhaft sein, die  
Mischeinheit in den Reaktor zu integrieren. Ein Beispiel einer  
integrierten Einheit aus Mischeinheit und Reaktor stellt ein  
Rohrreaktor mit angeflanschten Düsen dar.



Nachdem das Reaktionsgemisch im Reaktionsraum umgesetzt wurde, gelangt es in die Aufarbeitungsvorrichtung mit Quench. Bevorzugt handelt es sich hier um einen sogenannten Waschturm, wobei aus dem gasförmigen Gemisch das gebildete Isocyanat durch Kondensation in einem inerten Lösungsmittel abgetrennt wird, während überschüssiges Phosgen, Chlorwasserstoff und gegebenenfalls das Inertmedium die Aufarbeitungsvorrichtung gasförmig durchlaufen. Als inertes Lösungsmittel sind bevorzugt Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls mit Halogenatomen substituiert sind, geeignet, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, und Toluol. Besonders bevorzugt wird dabei die Temperatur des inerten Lösungsmittel oberhalb der Zersetzungstemperatur des zum Amin gehörigen Carbamylchlorids gehalten.

In der anschließenden optionalen Reinigungsstufe wird das Isocyanat, bevorzugt durch Destillation, vom Lösungsmittel abgetrennt. Ebenfalls kann hier noch die Abtrennung von restlichen Verunreinigungen, umfassend Chlorwasserstoff, Inertmedium und/oder Phosgen, erfolgen.

Die erfindungsgemäße Produktionsanlage ist so aufgebaut, dass das Verhältnis von Produktionskapazität zu Phosgen-Hold-Up mehr als 3200 [Tonnen Diisocyanat pro Jahr / Kilogramm Phosgen], bevorzugt mehr als 4000, besonders bevorzugt mehr als 5000 aufweist. Die Obergrenze des Verhältnisses von maximaler Produktionskapazität zu Phosgen-Hold-Up ist im allgemeinen nicht begrenzt, es hat sich jedoch ein Wert von 20000, bevorzugt von 10000 als sinnvoll erwiesen.

Die Erfindung soll durch nachfolgende Beispiele veranschaulicht werden:

#### Beispiel 1

Ein auf 320°C erwärmter Gasstrom aus Monochlorbenzol und Toluyldiamin, der zu 74 Massenprozent aus Monochlorbenzol und zu 26 Massenprozent aus Toluyldiamin bestand, und der einen Massenstrom von 30 g/min besaß, wurde in einem 2 Meter langen Strömungsrohr von 8 mm Innendurchmesser mit einem auf 300°C vorgewärmten Phosgenstrom mit einem Massenstrom von 64 g/min bei einem Druck von 10 bar nach Vermischung in einer Mischdüse zur Reaktion gebracht. Dabei wurde die Strömungsrohrwand auf 380°C temperiert. Das Strömungsrohr verlassende Gemisch hatte eine Temperatur von 384°C und wurde in 160°C warmen Monochlorbenzol gequench, um das entstandene Isocyanat aus der Gasphase auszuwaschen. Nach dem destillativen Abtrennen von Phosgenresten aus der Quenchphase wurde die Probe gaschromatographisch analysiert.

Die erreichte Toluylendiisocyanat-Ausbeute betrug ca. 99,2 %. Die Phosgenkonzentration am Austritt aus dem Strömungsrohr betrug ca. 90 mol/m<sup>3</sup>. Die Monochlorbenzolkonzentration am Austritt aus dem Strömungsrohr betrug ca. 35 mol/ m<sup>3</sup>.

5

## Beispiel 2

Ein auf 380°C erwärmter Gasstrom aus Monochlorbenzol und Methylen-di(phenylamin), der zu 84 Massenprozent aus Monochlorbenzol und  
10 zu 16 Massenprozent aus Methylen-di(phenylamin) bestand, und der einen Massenstrom von 54,4 g/min besaß, wurde in einem 1 Meter langen Strömungsrohr von 8 mm Innendurchmesser mit einem auf 380°C vorgewärmten Phosgenstrom mit einem Massenstrom von 44,4 g/min bei einem Druck von 5 bar nach Vermischung in einer Mischdüse  
15 zur Reaktion gebracht. Dabei wurde die Reaktorwand auf 380°C temperiert. Das Strömungsrohr verlassende Gemisch hatte eine Temperatur von 385°C und wurde in 160°C warmen Monochlorbenzol gequench, um das entstandene Isocyanat aus der Gasphase auszuwaschen. Nach dem destillativen Abtrennen von Phosgenresten aus  
20 der Quenchphase wurde die Probe gaschromatographisch analysiert. Die erreichte Methylen-di(phenylisocyanat)-Ausbeute betrug ca. 99,3 %. Die Phosgenkonzentration am Austritt aus dem Strömungsrohr betrug ca. 33 mol/m<sup>3</sup>. Die Monochlorbenzolkonzentration am Austritt aus dem Strömungsrohr betrug ca. 38 mol/ m<sup>3</sup>.

25

30

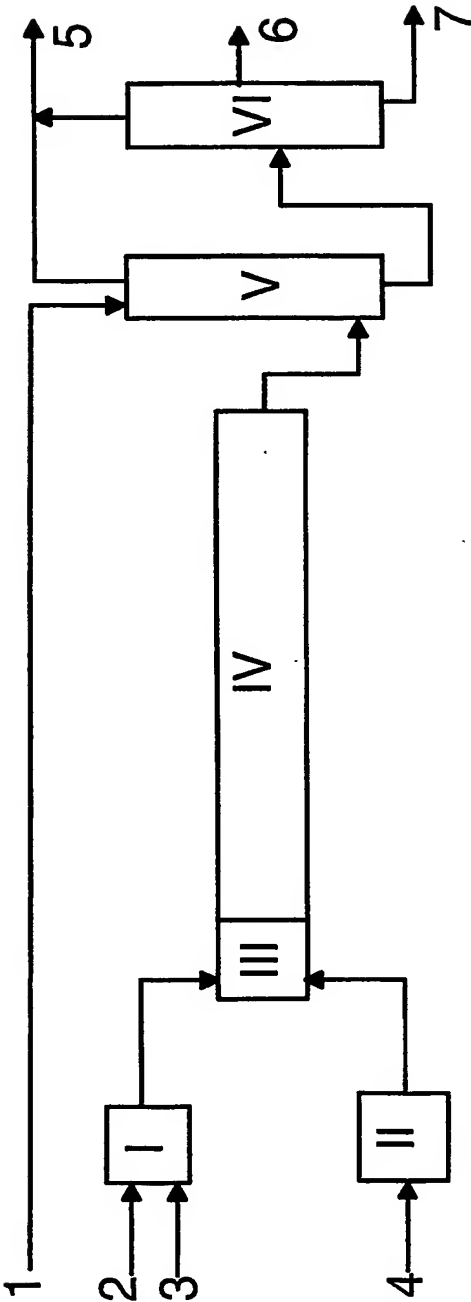
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten durch Umsetzung von Phosgen mit Diaminen in der Gasphase,  
5 dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem Reaktionsraum durchgeführt wird, wobei der Druck in diesem Reaktionsraum mehr als 3 bar und weniger als 20 bar beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die  
10 Temperatur im Reaktionsraum so gewählt wird, dass sie unterhalb der Siedetemperatur des eingesetzten Diamins, bezogen auf die im Reaktionsraum herrschenden Druckverhältnisse, liegt.
- 15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass neben Diamin und Phosgen zusätzlich ein Inertmedium dem Reaktionsraum zugeführt wird, wobei eine Inertmediumskonzentration von mehr als 25 mol/m<sup>3</sup> am Austritt aus dem Reaktionsraum vorliegt.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Reaktionsgas am Austritt aus dem Reaktionsraum eine Konzentration an Phosgen von mehr als 25 mol/m<sup>3</sup> vorliegt.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Verfahren um ein kontinuierliches Verfahren handelt.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in einer Produktionsanlage durchgeführt wird, wobei der Phosgen-Hold-Up im Reaktionsraum zur Umsetzung des aromatischen Diamins mit Phosgen der Anlage weniger als 100 kg beträgt.
- 35 7. Produktionsanlage zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten durch Umsetzung von Phosgen mit Diaminen in der Gasphase bei einem Druck von mehr als 3 und weniger als 20 bar, wobei die Produktionsanlage ein Verhältnis von Produktionskapazität zu Phosgen-Hold-Up von mehr als 3200 [Tonnen Diisocyanat pro Jahr/Kilogramm Phosgen] aufweist.
- 40 8. Produktionsanlagen gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Produktionskapazität mehr als 50000 Tonnen Diisocyanat pro Jahr beträgt.
- 45



Figur 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP03/08108

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C263/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                    | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | EP 0 570 799 A (BAYER AG)<br>24 November 1993 (1993-11-24)<br>cited in the application<br>the whole document          | 1,5                   |
| A          | EP 0 699 657 A (RHONE POULENC CHIMIE)<br>6 March 1996 (1996-03-06)<br>cited in the application<br>the whole document  | 1,5                   |
| A          | EP 0 593 334 A (RHONE POULENC CHIMIE)<br>20 April 1994 (1994-04-20)<br>cited in the application<br>the whole document | 1,5                   |
|            | -/--  |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 2003

Date of mailing of the international search report

12/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rufet, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/83/08108

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | EP 0 150 435 A (BASF AG)<br>7 August 1985 (1985-08-07)<br>page 5, line 1 -page 8, line 22; claims<br>1,6; table 1<br>---   | 1,5                   |
| A          | DE 21 12 181 A (BASF AG)<br>5 October 1972 (1972-10-05)<br>page 5, paragraph 3 -page 7, paragraph 4;<br>examples 1-3<br>---  | 1,5                   |
| A          | WO 99 40059 A (SCHWARZ HANS VOLKMAR<br>;SEYFERT WILFRIED (BE); BASF AG (DE);<br>PENZEL) 12 August 1999 (1999-08-12)<br>page 7, line 44 -page 11, line 15; claims<br>8-16; example 3<br>----- | 1,5                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Informative patent family members

International Application No

PCT/E 03/08108

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date  |
|---|---|---------------------|---|--|
| EP 0570799                                | A | 24-11-1993          | DE 4217019 A1<br>BR 9302015 A<br>CA 2096501 A1<br>DE 59302987 D1<br>EP 0570799 A1<br>JP 3219903 B2<br>JP 6041046 A<br>MX 9302959 A1<br>US 5449818 A   | 25-11-1993<br>30-11-1993<br>23-11-1993<br>25-07-1996<br>24-11-1993<br>15-10-2001<br>15-02-1994<br>01-11-1993<br>12-09-1995   |
| EP 0699657                                | A | 06-03-1996          | FR 2723585 A1<br>BR 9503624 A<br>CA 2155797 A1<br>CN 1127248 A ,B<br>DE 69526010 D1<br>DE 69526010 T2<br>EP 0699657 A1<br>ES 2171178 T3<br>HU 73046 A2<br>JP 2805459 B2<br>JP 8059593 A ,B<br>PL 309973 A1<br>PT 699657 T<br>RU 2163594 C2<br>SG 32451 A1<br>US 5679839 A | 16-02-1996<br>28-05-1996<br>13-02-1996<br>24-07-1996<br>02-05-2002<br>21-11-2002<br>06-03-1996<br>01-09-2002<br>28-06-1996<br>30-09-1998<br>05-03-1996<br>19-02-1996<br>30-08-2002<br>27-02-2001<br>13-08-1996<br>21-10-1997 |
| EP 0593334                                | A | 20-04-1994          | FR 2697017 A1<br>BR 9304250 A<br>CA 2108508 A1<br>CN 1094395 A ,B<br>DE 69311053 D1<br>DE 69311053 T2<br>EP 0593334 A1<br>ES 2105172 T3<br>HU 66565 A2<br>JP 2619798 B2<br>JP 6192205 A<br>KR 209992 B1<br>PL 177910 B1<br>RU 2136658 C1<br>US 5391683 A                  | 22-04-1994<br>10-05-1994<br>17-04-1994<br>02-11-1994<br>03-07-1997<br>06-11-1997<br>20-04-1994<br>16-10-1997<br>28-12-1994<br>11-06-1997<br>12-07-1994<br>15-07-1999<br>31-01-2000<br>10-09-1999<br>21-02-1995               |
| EP 0150435                                | A | 07-08-1985          | DE 3403204 A1<br>CA 1234825 A1<br>DE 3469521 D1<br>EP 0150435 A2<br>US 4581174 A  | 14-08-1985<br>05-04-1988<br>07-04-1988<br>07-08-1985<br>08-04-1986   |
| DE 2112181                                | A | 05-10-1972          | DE 2112181 A1<br>BE 780513 A1<br>FR 2129554 A5  | 05-10-1972<br>11-09-1972<br>27-10-1972   |
| WO 9940059                                | A | 12-08-1999          | DE 19804915 A1<br>AU 2621799 A<br>BR 9907634 A<br>CA 2320477 A1<br>CN 1290245 T   | 12-08-1999<br>23-08-1999<br>14-11-2000<br>12-08-1999<br>04-04-2001   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP03/08108

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 7, 8  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

**SEE SUPPLEMENTAL SHEET**

3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.



Continuation of I.2

Claims: 7, 8

The current Claims 7 and 8 each relate to an apparatus (production unit) characterized by a desirable characteristic or property, namely the production unit should have a ratio of production capacity to phosgene hold-up of, respectively, more than 3200 and 50000 (tons diisocyanate per year kg phosgene). The claims therefore encompass all products, etc., that have this characteristic or property, but the application provides support by the description (PCT Article 5) for only a limited number of such products, etc. In the present case the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. Moreover, the claims also lack the requisite clarity (PCT Article 6) since they attempt to define the apparatus in terms of the desired result. This lack of clarity too is such that it is impossible to carry out a meaningful search covering the entire scope of protection sought. Therefore, the search was directed to the parts of the claims that appear to be clear, supported or disclosed in the above sense, that is the parts concerning the method according to claims 1-6.

The subject matter for which protection is sought must be indicated in the patent claims by the technical features of the invention. This is not the case in claims 7 and 8.

Claims 7 and 8 do not contain any technical features of a production unit that can be searched.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/03/08108

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9940059                                | A                   | DE 59905323 D1             | 05-06-2003          |
|   |                     | WO 9940059 A1              | 12-08-1999          |
|   |                     | EP 1270544 A1              | 02-01-2003          |
|   |                     | EP 1053222 A1              | 22-11-2000          |
|   |                     | JP 2002502838 T            | 29-01-2002          |
|   |                     | US 2002132953 A1           | 19-09-2002          |
|   |                     | US 6433219 B1              | 13-08-2002          |

---

PCT/E 3/08108

IPK 7 C07C263/10

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

IPK 7 C07C

EPO-Internal

| Kategorie <sup>o</sup> | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
|------------------------|--|--------------------|

|   |   |     |
|---|---|-----|
| A | EP 0 570 799 A (BAYER AG)<br>24. November 1993 (1993-11-24)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>---          | 1,5 |
| A | EP 0 699 657 A (RHONE POULENC CHIMIE)<br>6. März 1996 (1996-03-06)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>---   | 1,5 |
| A | EP 0 593 334 A (RHONE POULENC CHIMIE)<br>20. April 1994 (1994-04-20)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>--- | 1,5 |
|   | ---<br>-/--   |     |

**X** Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

**Absendedatum des internationalen Recherchenberichts**

12/12/2003

Rufet, J

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A          | EP 0 150 435 A (BASF AG)<br>7. August 1985 (1985-08-07)<br>Seite 5, Zeile 1 -Seite 8, Zeile 22;<br>Ansprüche 1,6; Tabelle 1<br>---  | 1,5                |
| A          | DE 21 12 181 A (BASF AG)<br>5. Oktober 1972 (1972-10-05)<br>Seite 5, Absatz 3 -Seite 7, Absatz 4;<br>Beispiele 1-3<br>---   | 1,5                |
| A          | WO 99 40059 A (SCHWARZ HANS VOLKMAR<br>;SEYFERT WILFRIED (BE); BASF AG (DE);<br>PENZEL) 12. August 1999 (1999-08-12)<br>Seite 7, Zeile 44 -Seite 11, Zeile 15;<br>Ansprüche 8-16; Beispiel 3<br>----- | 1,5                |

**Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2. ☒ Ansprüche Nr. 7,8  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
  
3. ☐ Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

**Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 7,8

Die geltenden Patentansprüche 7 und 8 beziehen sich auf eine Vorrichtung (Produktionsanlage), jeweils charakterisiert durch eine erstrebenswerte Eigenheit oder Eigenschaft, nämlich die Produktionsanlage soll ein Verhältnis von Produktionskapazität zu Phosgen-Hold-Up von mehr als 3200 bzw. 50000 (Tonnen Diisocyanat pro Jahr/Kg Phosgen) aufweisen. Die Patentansprüche umfassen daher alle Produkte etc., die diese Eigenheit oder Eigenschaft aufweisen, wohingegen die Patentanmeldung Stütze durch die Beschreibung im Sinne von Art. 5 PCT nur für eine begrenzte Zahl solcher Produkte etc. liefert. Im vorliegenden Fall fehlen den Patentansprüchen die entsprechende Stütze bzw. der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Desungeachtet fehlt den Patentansprüchen auch die in Art. 6 PCT geforderte Klarheit, nachdem in ihnen versucht wird, eine Vorrichtung über das jeweils erstrebte Ergebnis zu definieren. Auch dieser Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich macht. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als klar, gestützt oder offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend das Verfahren gemäss Ansprüche 1-6. Der Gegenstand des Schutzbegehrens ist in den Patentansprüchen durch Angabe der technischen Merkmale der Erfindung anzugeben. Dies ist in den Ansprüchen 7 und 8 nicht der Fall. Die Ansprüche 7 und 8 enthalten keine technischen Merkmale einer Produktionsanlage, die eine Recherche ermöglichen.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu einer Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP/93/08108

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0570799   | A                             | 24-11-1993                        | DE 4217019 A1 25-11-1993      |
|  |                               | BR 9302015 A 30-11-1993           |                               |
|  |                               | CA 2096501 A1 23-11-1993          |                               |
|  |                               | DE 59302987 D1 25-07-1996         |                               |
|  |                               | EP 0570799 A1 24-11-1993          |                               |
|  |                               | JP 3219903 B2 15-10-2001          |                               |
|  |                               | JP 6041046 A 15-02-1994           |                               |
|  |                               | MX 9302959 A1 01-11-1993          |                               |
|  |                               | US 5449818 A 12-09-1995           |                               |
| EP 0699657   | A                             | 06-03-1996                        | FR 2723585 A1 16-02-1996      |
|  |                               | BR 9503624 A 28-05-1996           |                               |
|  |                               | CA 2155797 A1 13-02-1996          |                               |
|  |                               | CN 1127248 A ,B 24-07-1996        |                               |
|  |                               | DE 69526010 D1 02-05-2002         |                               |
|  |                               | DE 69526010 T2 21-11-2002         |                               |
|  |                               | EP 0699657 A1 06-03-1996          |                               |
|  |                               | ES 2171178 T3 01-09-2002          |                               |
|  |                               | HU 73046 A2 28-06-1996            |                               |
|  |                               | JP 2805459 B2 30-09-1998          |                               |
|  |                               | JP 8059593 A 05-03-1996           |                               |
|  |                               | PL 309973 A1 19-02-1996           |                               |
|  |                               | PT 699657 T 30-08-2002            |                               |
|  |                               | RU 2163594 C2 27-02-2001          |                               |
|  |                               | SG 32451 A1 13-08-1996            |                               |
|  |                               | US 5679839 A 21-10-1997           |                               |
| EP 0593334   | A                             | 20-04-1994                        | FR 2697017 A1 22-04-1994      |
|  |                               | BR 9304250 A 10-05-1994           |                               |
|  |                               | CA 2108508 A1 17-04-1994          |                               |
|  |                               | CN 1094395 A ,B 02-11-1994        |                               |
|  |                               | DE 69311053 D1 03-07-1997         |                               |
|  |                               | DE 69311053 T2 06-11-1997         |                               |
|  |                               | EP 0593334 A1 20-04-1994          |                               |
|  |                               | ES 2105172 T3 16-10-1997          |                               |
|  |                               | HU 66565 A2 28-12-1994            |                               |
|  |                               | JP 2619798 B2 11-06-1997          |                               |
|  |                               | JP 6192205 A 12-07-1994           |                               |
|  |                               | KR 209992 B1 15-07-1999           |                               |
|  |                               | PL 177910 B1 31-01-2000           |                               |
|  |                               | RU 2136658 C1 10-09-1999          |                               |
|  |                               | US 5391683 A 21-02-1995           |                               |
| EP 0150435   | A                             | 07-08-1985                        | DE 3403204 A1 14-08-1985      |
|  |                               | CA 1234825 A1 05-04-1988          |                               |
|  |                               | DE 3469521 D1 07-04-1988          |                               |
|  |                               | EP 0150435 A2 07-08-1985          |                               |
|  |                               | US 4581174 A 08-04-1986           |                               |
| DE 2112181   | A                             | 05-10-1972                        | DE 2112181 A1 05-10-1972      |
|  |                               | BE 780513 A1 11-09-1972           |                               |
|  |                               | FR 2129554 A5 27-10-1972          |                               |
| WO 9940059   | A                             | 12-08-1999                        | DE 19804915 A1 12-08-1999     |
|  |                               | AU 2621799 A 23-08-1999           |                               |
|  |                               | BR 9907634 A 14-11-2000           |                               |
|  |                               | CA 2320477 A1 12-08-1999          |                               |
|  |                               | CN 1290245 T 04-04-2001           |                               |

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu einer Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/08108

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9940059 A                                       |                               | DE 59905323 D1                    | 05-06-2003                    |
|  |                               | WO 9940059 A1                     | 12-08-1999                    |
|  |                               | EP 1270544 A1                     | 02-01-2003                    |
|  |                               | EP 1053222 A1                     | 22-11-2000                    |
|  |                               | JP 2002502838 T                   | 29-01-2002                    |
|  |                               | US 2002132953 A1                  | 19-09-2002                    |
|  |                               | US 6433219 B1                     | 13-08-2002                    |
| <hr/>  |                               |                                   |                               |



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**